



⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92403148.7**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C03C 17/34**

㉔ Date de dépôt : **24.11.92**

③① Priorité : **26.11.91 FR 9114569**

④③ Date de publication de la demande :  
**02.06.93 Bulletin 93/22**

⑥④ Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL PT SE**

⑦① Demandeur : **SAINT-GOBAIN VITRAGE  
INTERNATIONAL  
"Les Miroirs" 18, avenue d'Alsace  
F-92400 Courbevoie (FR)**

⑦② Inventeur : **Zagdoun, Georges M.  
32, Rue L.M. Nordmann  
F-92250 La Garenne Colombes (FR)**

⑦④ Mandataire : **Muller, René et al  
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien  
Lefranc-BP 135  
F-93303 Aubervilliers Cédex (FR)**

⑤④ **Produit à substrat en verre muni d'une couche à basse émissivité.**

⑤⑦ L'invention a pour objet un substrat en verre muni d'une couche fonctionnelle transparente, conductrice et basse émissive à base d'oxyde(s) métallique(s) sur laquelle est déposé un revêtement "externe" dont l'épaisseur optique est d'environ le quart de la longueur d'onde moyenne appartenant au domaine visible, et de préférence centrée sur 550 nm. En outre, un revêtement "interne" est prévu entre couche fonctionnelle et substrat, ledit revêtement ayant une épaisseur optique comprise entre 50 et 75 nm.

La présente invention concerne un produit comportant un substrat en verre portant une couche mince d'oxyde métallique, présentant tout particulièrement des propriétés de basse émissivité, de faible résistivité et de transparence.

Elle concerne également les procédés pour l'obtenir, en particulier utilisant les techniques de pyrolyse à partir de dérivés métalliques ou utilisant le vide, ainsi que les applications d'un tel produit.

Ce type de produit est en effet très intéressant quant à ses applications, tout particulièrement dans le domaine du bâtiment : un substrat en verre revêtu d'une couche dite basse émissive utilisé pour former le vitrage d'une pièce permet de réduire l'émission dans l'infra-rouge lointain dudit vitrage, vers l'extérieur de la pièce. Cela permet d'améliorer le confort des habitants, notamment en hiver, en réduisant les pertes énergétiques dues pour une part à une fuite de ce rayonnement vers l'extérieur à travers le vitrage. Il est avantageusement associé à un autre substrat transparent par l'intermédiaire d'une lame de gaz, de manière à ce que la couche basse émissive soit en face 3 en comptant à partir de la face extérieure, pour former un double-vitrage isolant efficace.

On peut cependant aussi utiliser ce produit pour ses propriétés de faible résistivité de la couche, qui sont liées à sa basse émissivité, par exemple pour former des vitrages chauffants en prévoyant des arrivées de courant, notamment en tant que pare-brise ou lunette arrière chauffante dans une automobile.

De même, on peut utiliser ce produit dans des dispositifs opto-électroniques, notamment en tant qu'électrode transparente.

Les couches d'oxyde métallique présentant ces propriétés sont par exemple des couches d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), ou d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ( $\text{ZnO:Al}$ ), à l'indium ( $\text{ZnO:In}$ ), à l'étain ( $\text{ZnO:Sn}$ ), ou au fluor ( $\text{ZnO:F}$ ), ou d'oxyde d'étain dopé au fluor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ).

Ces couches d'oxyde métallique peuvent être obtenues par différents procédés : par des procédés sous vide (évaporation thermique, pulvérisation cathodique, éventuellement à l'aide de magnétron) ou par pyrolyse de composés organo-métalliques projetés par un gaz vecteur sous forme liquide, solide ou gazeuse sur la surface du substrat en verre chauffé à une température élevée mais néanmoins inférieure à sa température de ramollissement. Ceux-ci, mis ainsi en contact avec une surface chaude, se décomposent en s'oxydant pour former sur celle-ci une couche d'oxyde métallique. Cette dernière technique est tout particulièrement avantageuse dans la mesure où elle permet d'envisager des dépôts directement sur le ruban de verre d'une ligne de fabrication type float de manière continue.

Cependant, pour que ce type de couche fonctionnelle confère au substrat en verre des performances satisfaisantes en terme d'émissivité et/ou de résistance surfacique, il est nécessaire qu'elle présente une épaisseur suffisante, usuellement d'au moins 180 à 200 nm jusqu'à 400 nm. Cette épaisseur non négligeable, associée à un indice de réfraction sensiblement différent de celui du substrat en verre, conduit alors à des produits dont certaines caractéristiques photométriques peuvent poser un problème esthétique et/ou énergétique.

En effet, des couches d'environ 180 nm d'oxyde d'étain dopé à l'indium ITO ou d'oxyde d'étain dopé au fluor  $\text{SnO}_2\text{:F}$  sont nettement bleues en réflexion, tandis qu'elles sont plutôt vertes lorsque leur épaisseur est d'environ 360 nm.

Dans ce dernier cas, par exemple, une couche de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  déposée sur un substrat de verre clair de 4 mm lui impose une valeur de réflexion lumineuse  $R_L$  "côté couche" supérieure à 10, voire à 15 %, et une pureté de couleur associée à cette réflexion pouvant dépasser 10 à 15 %, ce qui implique un aspect bien coloré et réfléchissant du substrat "côté couche" (c'est ce côté qui est en général installé en face 3 d'un double-vitrage posé dans un bâtiment, c'est donc lui qui est vu de l'extérieur lorsque l'on regarde la façade). On précise en effet que la valeur de la pureté indique l'intensité de la couleur : plus elle se rapproche de 0 %, plus elle paraît "lavée de blanc" et pastel. La couleur s'apprécie alors en relation avec la valeur de la réflexion lumineuse  $R_L$ .

Or, la tendance actuelle va plutôt vers une conception de vitrages, tout particulièrement ceux destinés au bâtiment, tendant à la neutralité en réflexion, notamment vus de l'extérieur. Et cette coloration en réflexion, de nature interférentielle, est d'autant plus gênante qu'elle peut varier en fonction de l'angle d'incidence de mesure, ce qui conduit à des façades équipées de tels vitrages offrant pour le spectateur extérieur un aspect inhomogène en couleur.

En outre, même si intrinsèquement une réflexion lumineuse  $R_L$  d'environ 15 % n'est pas considérable, elle signifie cependant une chute certaine de la quantité d'énergie solaire transmise, notamment à l'intérieur du local, et donc fait diminuer de quelques pourcents le facteur solaire, c'est-à-dire le rapport de la somme de l'énergie solaire transmise et de l'énergie solaire absorbée par le vitrage puis ré-émise vers l'intérieur du local, à l'énergie solaire incidente. Ceci est un inconvénient sur le plan énergétique, notamment lorsque l'on souhaite incorporer un tel substrat dans un double-vitrage isolant afin de faire baisser les coûts de chauffage.

Différentes études ont été menées pour résoudre en partie ces problèmes liés à l'utilisation d'une couche fonctionnelle unique, notamment pour diminuer l'effet réfléchissant ou pour atténuer la coloration en réflexion.

Il a été proposé (FR-A-2 542 728) de recouvrir la couche fonctionnelle d'un revêtement diélectrique, no-

tamment à base d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , d'épaisseur inférieure à 160 nm fonction de l'épaisseur de la couche fonctionnelle sous-jacente, et dont l'indice de réfraction est approximativement égal à la racine carrée de l'indice de réfraction de la couche fonctionnelle. Ce choix est dicté essentiellement dans le but d'augmenter le facteur de transmission lumineuse  $T_L$  et éventuellement de protéger la couche fonctionnelle de l'abrasion. Il n'y est donc pas question d'influence sur l'intensité de la coloration en réflexion, intensité qui est notamment traduite par la valeur de pureté  $p_0$ .

Une autre possibilité a été envisagée : (FR-A-2 439 167) il s'agit cette fois d'insérer, entre le substrat en verre et la couche fonctionnelle, un revêtement intermédiaire qui peut être mono-, bi- ou multi-couche(s), dont la présence permet, d'après les auteurs, à la fois d'atténuer un effet de voile et des phénomènes d'irisations en réflexion, et même éventuellement de jouer le rôle de barrière à la migration d'ions alcalins contenus dans le substrat en verre. Dans le cas d'une mono-couche homogène, son indice de réfraction s'approche de la racine carrée du produit des indices de réfraction du substrat en verre et de la couche fonctionnelle, tandis que son épaisseur optique (le produit de son épaisseur par son indice de réfraction) est d'environ le quart de la longueur d'onde centrée sur 500 nm. Si tenter de supprimer des irisations (qui résultent, par définition, d'une non-uniformité de coloration en réflexion due à une variation dans l'épaisseur de la couche) en ajoutant un revêtement additionnel, ce qui est le but de FR-A-2 439 167, peut déboucher sur une diminution de la saturation globale de la coloration en réflexion, il reste néanmoins que ce document ne recherche ni ne mentionne un effet anti-réfléchissant.

De plus, aucun de ces documents n'évoque, et a fortiori ne chiffre, l'évaluation de l'influence de l'angle d'incidence sur l'aspect en réflexion, alors qu'il est de plus en plus souhaité, par exemple dans le bâtiment, que l'aspect extérieur global des vitrages équipant une façade élevée ne paraisse pas manquer d'uniformité selon l'angle de vision avec lequel ils sont observés.

Un but de l'invention est alors de concevoir un substrat en verre, muni d'une couche basse émissive à base d'oxyde métallique et qui pallie les lacunes précédemment mentionnées en présentant à la fois une valeur de réflexion lumineuse  $R_L$  côté couche modérée et une quasi-neutralité de la coloration en réflexion, même si l'angle d'incidence des mesures diffère de l'angle d'incidence normale habituellement choisi.

Un autre but de l'invention, éventuellement combiné au précédent consiste à proposer un même type de produit, présentant une valeur de facteur solaire améliorée.

L'invention a pour objet un substrat en verre muni d'une couche fonctionnelle transparente, conductrice et basse émissive à base d'oxyde(s) métallique(s) sur laquelle est déposé un revêtement "externe" dont l'épaisseur optique est d'environ le quart de la longueur d'onde moyenne appartenant au domaine visible, et de préférence centrée sur 550 nm. En outre, un revêtement "interne" est prévu entre couche fonctionnelle et substrat, ledit revêtement ayant une épaisseur optique comprise entre 50 et 75 nm.

De manière usuelle, la couche fonctionnelle présente un indice de réfraction  $n$  proche de 2 et une épaisseur comprise entre 200 et 400 nm, de préférence d'environ 360 nm.

Ledit couche fonctionnelle est avantageusement constituée par un oxyde métallique dopé tel que l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), l'oxyde d'étain dopé au fluor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ), l'oxyde de zinc dopé à l'indium ( $\text{ZnO:In}$ ), au fluor ( $\text{ZnO:F}$ ), à l'aluminium ( $\text{ZnO:Al}$ ), ou à l'étain ( $\text{ZnO:Sn}$ ).

Le revêtement interne présente de préférence un indice de réfraction inférieur à celui de la couche fonctionnelle et approximativement compris entre 1,75 et 1,90 ; son épaisseur physique est notamment de l'ordre de 30 à 50 nm, et de préférence est comprise entre 35 et 45 nm.

Deux types de revêtement remplissant avantageusement ces conditions.

Ainsi, on peut constituer un revêtement à base d'oxyde(s) métallique(s), et notamment au moins un de ceux appartenant au groupe suivant : l'oxyde d'aluminium, de titane, d'étain, de zinc, d'indium. On règle ainsi l'indice de réfraction en associant par exemple un oxyde à bas indice de réfraction tel que l'oxyde d'aluminium à au moins un oxyde à haut indice tel que l'oxyde de titane, étain, indium ou zinc, comme mentionné dans la demande de brevet français 90-15277.

La deuxième type de revêtement interne qui répond à ces critères est un revêtement à base d'oxynitride et/ou oxycarbure de silicium.

Quant au revêtement externe, il est choisi de manière à avoir un indice de réfraction inférieur à celui de la couche fonctionnelle, et notamment compris entre 1,40 et 1,65. Son épaisseur physique est avantageusement comprise entre 80 et 110 nm, de préférence entre 90 et 100 nm. Un tel indice de réfraction, relativement bas, est obtenu par exemple avec une couche à base d'oxyde de silicium.

L'intérêt essentiel du produit selon l'invention réside dans le fait de prévoir au moins deux revêtements entre lesquels est disposée la couche fonctionnelle. On peut alors optimiser les caractéristiques, essentiellement épaisseur optique, épaisseur physique et indice de réfraction, de chacun des revêtements de la couche fonctionnelle pour atteindre les buts recherchés, en s'offrant des possibilités de combinaison beaucoup plus vastes que dans le cas d'un seul revêtement, qu'il soit interne ou externe. En combinant les effets de ces re-

vêtements, on acquiert ainsi une bonne maîtrise de l'aspect en réflexion du produit, sans pour autant amoindrir les propriétés inhérentes à la couche fonctionnelle.

On révèle ainsi un effet de "synergie" en quelque sorte de ces deux revêtements, et ceci de manière assez imprévisible. Ceci est tout particulièrement vrai concernant le choix des caractéristiques du revêtement interne, dont notamment l'épaisseur physique est très faible comparativement à celle de la couche fonctionnelle et dont l'indice de réfraction est inférieur à celui de la couche fonctionnelle mais néanmoins assez proche.

Ainsi, après sélection dans les gammes précitées des épaisseurs optiques, puis, en conséquence des indices de réfraction et des épaisseurs physiques des deux revêtements, un substrat monolithique selon l'invention présente, coté couches, une réflexion lumineuse  $R_L$  d'au plus 6 %, accompagnée d'une pureté de coloration en réflexion en incidence normale d'au plus 3 %. Il présente en outre une émissivité d'au plus 0,2.

Monté en double-vitrage de manière à ce que les couches soient en face 3, celui-ci présente une réflexion lumineuse un peu plus élevée, (mais restant inférieure à 15 % néanmoins) avec une pureté de coloration en réflexion encore abaissée en incidence normale, et même d'au plus 5 %, même à angle d'incidence de mesure usuellement considérée comme défavorable. Son facteur solaire en incidence normale atteint au moins 0,76.

De telles valeurs de  $R_L$  impliquent tout d'abord une suppression de l'essentiel de l'effet réfléchissant du vitrage, permettant d'augmenter globalement la valeur de la transmission énergétique  $T_E$  et donc le facteur solaire.

Quant aux valeurs de pureté de coloration en réflexion, en association avec les valeurs de  $R_L$ , elles donnent aux vitrages selon l'invention, qu'ils soient monolithiques ou montés en double-vitrages, un aspect très proche de la neutralité, même en choisissant un angle d'incidence généralement peu propice et différent de l'incidence normale. On s'assure ainsi d'une meilleure homogénéité d'aspect des vitrages d'une façade de bâtiment vus de l'extérieur.

Tout type de technique de dépôt peut être utilisé pour procéder au dépôt de la couche fonctionnelle et de ses revêtements. Notamment, au moins une des couches, lorsqu'elle est à base d'oxyde(s) métallique(s) peut être déposée par une technique utilisant le vide, notamment par pulvérisation cathodique, éventuellement réactive en présence d'oxygène, à partir de cibles en alliage métallique ou en céramique de compositions appropriées.

On peut aussi choisir, pour le dépôt d'au moins une des couches, une technique de pyrolyse, en phase gazeuse appelée également CVD (chemical vapor deposition), en phase liquide ou solide sous forme de poudres.

Ainsi, le revêtement "interne" peut être déposé par pyrolyse en phase gazeuse CVD à partir de précurseurs organo-métalliques ou siliciés, ou par pyrolyse de poudre à partir de précurseurs organo-métalliques.

La couche fonctionnelle peut aussi être aisément obtenue par pyrolyse. Ainsi, les couches de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  et d'ITO peuvent être avantageusement obtenues par pyrolyse de poudres. On peut fabriquer les couches d'oxyde d'étain dopé au fluor à partir d'oxyde de dibutylétain (DBTO) en poudre et d'acide fluorhydrique anhydre gazeux, comme il est décrit dans le brevet FR-2 380 997, à partir de difluorure de dibutylétain (DBTF) éventuellement, en mélange avec du DBTO comme décrit dans le document EP-A-178 956 ou EP-A-039 256. En ce qui concerne les couches d'ITO, on peut les obtenir par exemple à partir de formiate d'indium et d'un composé de l'étain comme le DBTO décrit dans le document EP-A-192 009.

On peut aussi obtenir les couches semi-conductrices de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  par pyrolyse en phase gazeuse, notamment à partir d'un mélange de composés d'étain comme  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  et de composés organofluorés tels que  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHClF}_2$  et  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  comme décrit dans la demande de brevet EP-A-027 403 ou bien encore à partir de monobutyl trichloroétain et un composé de formule  $\text{XCHF}_2$  tel que le chlorodifluorométhane mentionné dans la demande de brevet EP-A-121 459.

Les couches d'oxyde de zinc dopé à l'indium ou à l'aluminium peuvent être obtenues par pyrolyse en phase vapeur, à partir de diéthylzinc ou d'acétate de zinc et de triéthylindium, chlorure d'indium ou triéthylaluminium, chlorure d'aluminium, comme décrit dans la demande de brevet EP-A-385 769.

Les couches de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  peuvent aussi être obtenues en phase liquide à partir d'acétylacétonate d'étain ou de diméthylétain-2-propionate dans des solvants organiques appropriés comme décrits notamment dans le brevet français 2 211 411.

Le revêtement externe est déposé de préférence par pyrolyse en phase gazeuse CVD à partir de précurseurs siliciés. Lorsqu'il est choisi afin d'avoir un indice de réfraction proche de 1,40 on peut avantageusement le déposer par plasma CVD également, comme décrit dans le brevet EP-B-230 188.

En outre, le revêtement interne ou externe, lorsqu'il est à base d'oxyde de silicium et éventuellement de carbone et/ou d'azote, peut également être déposé par plasma-CVD, technique utilisant le vide décrite dans la demande de brevet EP-A-413 617.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description suivante d'exemples de réalisation non limitatifs.

On précise tout d'abord que tous les dépôts sont effectués sur un substrat en verre float silico-sodo-cal-  
cique clair de 4 mm d'épaisseur. Dans le cas d'un montage en double-vitrage, il est associé par l'intermédiaire  
d'une lame d'air de 12 mm d'épaisseur à un autre substrat similaire, clair et de 4 mm d'épaisseur, les couches  
se trouvent en face 3. Il va de soi que ce type de substrat n'est pas limitatif.

A des fins de comparaison, tous les exemples se réfèrent à une couche fonctionnelle présentant des ca-  
ractéristiques identiques, c'est-à-dire une épaisseur de 360 nm et un indice de réfraction proche de 1,9. Elle  
est constituée de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  et obtenue de manière connue par le spécialiste à partir de DBTF comme décrit dans  
les brevets précédemment mentionnés.

Le revêtement interne, lorsqu'il est constitué d'un mélange d'oxydes métalliques, est obtenu de manière  
connue par pyrolyse de poudre comme décrit notamment dans la demande de brevet EP-A-0 489 621.

Lorsqu'il est constitué d'un oxyde ou d'oxycarbure de silicium, il est obtenu par CVD, également de manière  
connue à partir de silène et d'un composé éthylénique, en adaptant par exemple l'enseignement de la demande  
de brevet européenne 92/401 593.6. Il en est de même pour le revêtement "externe" à base d'oxyde de silicium.

Toutes les mesures spectrophotométriques ont été effectuées en référence à l'illuminant  $D_{65}$ .

Les abréviations utilisées dans les tableaux ont la signification suivante :  $R_L$  réflexion lumineuse (%) côté  
couche,  $T_L$  transmission lumineuse (%), FS facteur solaire,  $p_o$  ( $0^\circ$ ) pureté de couleur en réflexion à incidence  
normale (%), et  $p_o$  (20) et  $p_o$  (40) cette même pureté mesurée à un angle d'incidence variant de 20 et 40 degrés  
de l'incidence normale. Toutes les épaisseurs  $e$  sont en nanomètres (nm).

#### EXEMPLE 1

C'est l'exemple de référence, puisqu'il comporte un substrat muni uniquement de la couche fonctionnelle.  
Les caractéristiques du produit 1-a avec un substrat monolithique et du produit 1-b avec le substrat monté en  
double-vitrage sont indiquées ci-dessous :

Exemple	$R_L$	FS	$p_o$ ( $0^\circ$ )
1-a	17	-	15,0
1-b	22,4	0,72	10,0

Son aspect en réflexion est donc coloré, de manière relativement soutenue, dans les verts.

#### EXEMPLES 2 A 4

Les exemples 2 à 4 se réfèrent à un revêtement externe toujours identique : il s'agit d'un revêtement de  
95 nm d'épaisseur et d'indice de réfraction 1,45 à base d'oxyde de silicium, obtenu par CVD à partir de compo-  
sés siliciés de manière usuelle.

Par contre, on optimise les caractéristiques du revêtement interne (indice de réfraction et épaisseur).

#### EXEMPLE 2

Le revêtement interne présente un indice de réfraction égal à 1,80 et d'une épaisseur de 37 nm. Il est à  
base d'un mélange d'oxydes d'aluminium et de zinc obtenus par pyrolyse de poudre de précurseurs en pro-  
portions adéquates, notamment à partir d'écétate de zinc et de triisopropyle d'aluminium dont 20 % en poids  
de ce dernier. Ces caractéristiques d'indice de réfraction et d'épaisseur ainsi que celles des exemples suivants  
sont également obtenues aisément avec des couches à base d'oxygène et de silicium, et éventuellement de  
carbone obtenus par CVD.

2-a correspond au substrat monolithique et 2-b au substrat monté en double-vitrage. Les résultats sont  
les suivants :

Exemple	FS	$R_L$	$p_o$ ( $0^\circ$ )	$p_o$ (20)	$p_o$ (40)
2-a	-	4,5	1,12	-	-
2-b	0,76	11,7	1,65	1,02	3,09

**EXEMPLE 3**

Le revêtement interne présente une épaisseur de 30 nm et un indice de réfraction de 1,85. Il est à base d'un mélange d'oxydes d'aluminium et d'indium obtenu par pyrolyse de poudre de précurseurs dont 40 % en poids de formiate d'indium et 60 % en poids de triisopropylate d'aluminium, ou à base d'oxycarbure de silicium.

**EXEMPLE 4**

Le revêtement interne présente un indice de réfraction de 1,75 et une épaisseur de 40 nm. Il est à base d'un mélange d'oxydes d'aluminium et d'étain, formé par pyrolyse de poudre contenant du difluorure de dibutylétain (DBTF) et du triisopropylate d'aluminium, dont 78 % en poids de ce dernier. On peut aussi choisir un oxycarbure de silicium.

Les caractéristiques obtenues pour ces exemples 3 et 4 en substrats monolithiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Exemple	$T_L$	$R_L$	$p(0^\circ)$	e
3	85,5	4,7	0,44	30
4	85,7	4,4	2,69	40

Il découle des exemples 2-a, 3 et 4 que l'on peut atteindre, en pureté de réflexion "côté couches" à incidence normale, des valeurs extrêmement faibles, notamment l'exemple 3, c'est-à-dire celui dont le revêtement a l'indice de réfraction le plus fort.

En outre, en comparant les exemples 1 et 2-b, on peut noter que le facteur solaire est sensiblement augmenté lorsque la couche fonctionnelle est munie de ses revêtements. L'exemple 2-b indique aussi que la pureté en double-vitrage, même à des angles d'incidence notablement différents de l'incidence normale, reste très faible, donc que l'on peut estimer quasiment homogène l'aspect extérieur de tels vitrages vus sous différents angles.

**EXEMPLES 5 A 6**

Ces deux exemples conservent une même caractéristique de revêtement interne, soit une épaisseur de 45 nm et un indice de réfraction de 1,75, comme obtenu à l'exemple 4.

**EXEMPLE 5**

Le revêtement externe présente un indice de réfraction de 1,45 et une épaisseur de 95 nm, il s'agit d'un oxyde de silicium obtenu par CVD comme précédemment mentionné.

**EXEMPLE 6**

Le revêtement externe présente un indice de réfraction de 1,6 et une épaisseur de 85 nm. Il s'agit d'une couche à base d'oxygène, de silicium et éventuellement de carbone.

Les caractéristiques des deux exemples sont résumées dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	$T_L$	$R_L$	$p(0^\circ)$
5	85,8	4,3	2,79
6	84,4	5,9	1,60

Ces deux exemples laissent envisager une possibilité de compromis : en effet, plus la réflexion lumineuse  $R_L$  est faible, plus le facteur solaire est amélioré (exemple 5). Par contre, l'exemple 6, avec une  $R_L$  légèrement supérieure, présente une pureté presque deux fois moindre.

En conclusion, munir une couche fonctionnelle de deux revêtements, un sur chacune de ses faces, permet d'ouvrir largement le champ des investigations et d'effectuer des choix selon le but prioritaire en fonction de l'application recherché : une neutralité en réflexion, un meilleur facteur solaire ... C'est par une sélection des épaisseurs optiques de ces revêtements en relation avec les caractéristiques de la couche fonctionnelle que

l'invention y parvient.

## Revendications

- 5 1. Produit comprenant un substrat en verre muni d'une couche fonctionnelle transparente, conductrice et basse émissive à base d'oxyde(s) métallique(s) sur laquelle est déposé un revêtement "externe" dont l'épaisseur optique est d'environ le quart de la longueur d'onde moyenne dans le domaine visible, et notamment centrée sur 550 nm, caractérisé en ce qu'un revêtement "interne" supplémentaire d'épaisseur optique comprise entre 50 et 75 nm est disposé entre couche fonctionnelle et substrat.
- 10 2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche fonctionnelle présente un indice de réfraction proche de 2 et une épaisseur comprise entre 200 et 400 nm, de préférence d'environ 360 nm.
- 15 3. Produit selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement "externe" présente un indice de réfraction inférieur à celui de la couche fonctionnelle, de préférence compris entre 1,40 et 1,65.
- 20 4. Produit selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement "externe" présente une épaisseur physique comprise entre 80 et 110 nm, de préférence entre 90 et 100 nm.
- 25 5. Produit selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement "interne" présente un indice de réfraction inférieur à celui de la couche fonctionnelle, de préférence compris entre 1,75 et 1,90.
- 30 6. Produit selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement "interne" présente une épaisseur physique comprise entre 30 et 50 nm, de préférence entre 35 et 45 nm.
- 35 7. Produit selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche fonctionnelle comporte au moins un oxyde métallique dopé appartenant au groupe comprenant l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, l'oxyde de zinc dopé à l'indium ZnO:In, au fluor, ZnO:F, à l'aluminium ZnO:Al ou à l'étain ZnO:Sn, l'oxyde d'étain dopé au fluor SnO<sub>2</sub>:F.
- 40 8. Produit selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement "interne" est composé d'au moins un des oxydes métalliques appartenant au groupe comprenant l'oxyde de titane, d'aluminium, de zinc, d'étain et d'indium.
- 45 9. Produit selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le revêtement "interne" est composé d'un oxycarbure et/ou oxynitrure de silicium.
- 50 10. Produit selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement "externe" est à base d'oxyde de silicium.
- 55 11. Produit selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat monolithique revêtu des revêtements et de la couche fonctionnelle présente, "côté couches", une réflexion lumineuse  $R_L$  d'au plus environ 6 % et une pureté de coloration en réflexion d'au plus 3 % en incidence normale et une émissivité d'au plus environ 0,2.
12. Produit selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il forme un double-vitrage associant à un autre substrat en verre le substrat muni de ses couches en face 3, ledit double-vitrage présentant un facteur soleire d'au moins 0,76, une pureté de couleur en réflexion d'au plus 5 % à angle d'incidence variable.
13. Procédé d'obtention du produit conforme aux revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un des revêtements et/ou la couche fonctionnelle à base d'oxyde(s) métallique(s) est déposé par une technique utilisant le vide, en particulier par une technique de pulvérisation cathodique, éventuellement réactive en présence d'oxygène, à partir de cibles en alliage métallique ou en céramique de compositions appropriées.
14. Procédé d'obtention du produit conforme aux revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'au moins un

des revêtements et/ou la couche fonctionnelle est déposé par une technique de pyrolyse.

- 5
15. Procédé d'obtention du produit conforme aux revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on dépose le revêtement "interne" par vaporisation chimique CVD de précurseurs organo-métalliques ou siliciés, ou par pyrolyse de poudre(s) de précurseurs organo-métalliques.
- 10
16. Procédé d'obtention du produit conforme aux revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche fonctionnelle est déposée par une technique de dépôt par pyrolyse de poudre de précurseurs organo-métalliques.
17. Procédé d'obtention du produit conforme aux revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement "externe" est déposé par une technique de dépôt par vaporisation chimique CVD de précurseurs siliciés.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 92 40 3148

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 441 705 (SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) * le document en entier *	1-7,9-17	C03C17/34
D,Y	GB-A-2 136 316 (GLAVERBEL) * page 4, ligne 4 - ligne 36 *	1-17	
Y	EP-A-0 114 282 (SCHOTT GLASWERKE) * revendication 1 *	8	
D,A	FR-A-2 439 167 (R.G. GORDON) * revendication 26 *	9	
A	FR-A-2 005 224 (S.NAGELE) * page 4, dernier alinéa *	10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C03C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 01 MARS 1993	Examinateur REEDIJK A.M.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1500 (01/93)



Requested Patent: GB2324098A

Title: SOLAR CONTROL COATED GLASS ;

Abstracted Patent: GB2324098 ;

Publication Date: 1998-10-14 ;

Inventor(s):

GALLEGO JOSE MANUEL;; COPELAND JOHN MARTIN;; GOODMAN RONALD D ;

Applicant(s): PILKINGTON PLC (GB); LIBBEY OWENS FORD CO (US) ;

Application Number: GB19970007135 19970408 ;

Priority Number(s): GB19970007135 19970408 ;

IPC Classification: C03C17/34; C23C16/40 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

# (12) UK Patent Application (19) GB (11) 2 324 098 (13) A

(43) Date of A Publication 14.10.1998

(21) Application No 9707135.1

(22) Date of Filing 08.04.1997

(71) Applicant(s)

Pilkington Plc  
(Incorporated in the United Kingdom)  
Prescot Road, ST HELENS, Merseyside, WA10 3TT,  
United Kingdom

Libbey-Owens-Ford Company  
(Incorporated in USA - Ohio)  
811 Madison Avenue, Toledo, Ohio 43695,  
United States of America

(72) Inventor(s)

Ronald D Goodman  
Jose Manuel Gallego  
John Martin Copeland

(74) Agent and/or Address for Service

A C Halliwell  
Pilkington Plc, Group Patents Department,  
Pilkington Technology Centre, Hall Lane, Lathom,  
ORMSKIRK, Lancashire, L40 5UF, United Kingdom

(51) INT CL<sup>6</sup>

C03C 17/34, C23C 16/40

(52) UK CL (Edition P)

C7F FHB FHX FPCL FQ841 FQ842 FQ882 FQ909 FQ912  
FQ913 FQ914 FQ919 FR912 FR914 F103 F109 F782  
U1S S1403 S1714 S3037 S3077

(56) Documents Cited

GB 2279365 A	US 5508091 A	US 5342676 A
US 5170291 A	US 5168003 A	US 4687687 A
US 4581280 A	US 4556599 A	US 4461532 A

(58) Field of Search

UK CL (Edition P) C7F FHB FHD FHE FHX FPCL FPCX  
FPDL FPDY, G2J JFI  
INT CL<sup>6</sup> C03C 17/34, C23C 16/40, G02B  
Online: WPI

(54) Abstract Title

Solar control coated glass

(57) A high performance solar control glass comprising a glass substrate 11 carrying a coating comprising a low emissivity layer 13 and, over said low emissivity layer, successive high refractive index 14, low refractive index 15 and high refractive index layers 16, each having an optical thickness corresponding to about  $n\lambda/4$  wherein in each case  $n$  is an odd integer and  $\lambda$  is a wavelength in the near infrared region of the spectrum. The resulting coated glass article exhibits a desirable near neutral colour in reflection and transmission. The low emissivity layer may be tin doped indium oxide. The high refractory index layer may be titanium oxide, tin oxide or indium oxide whilst the low refractory index may be silicon oxide. The layers may be applied by sputtering or chemical vapour deposition.

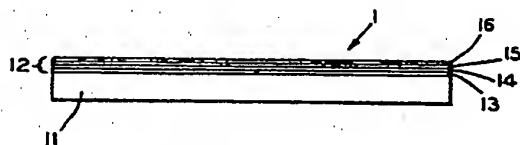


FIG. 1

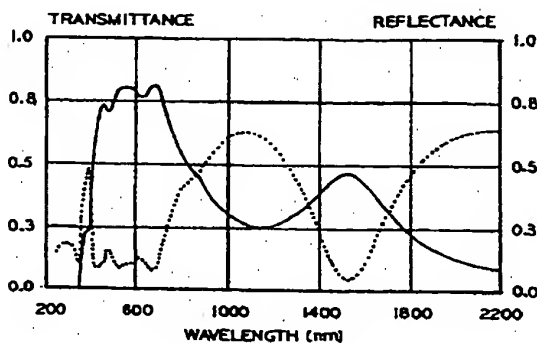
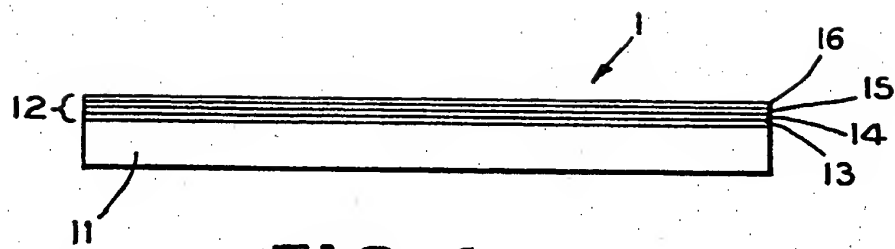


FIG. 3

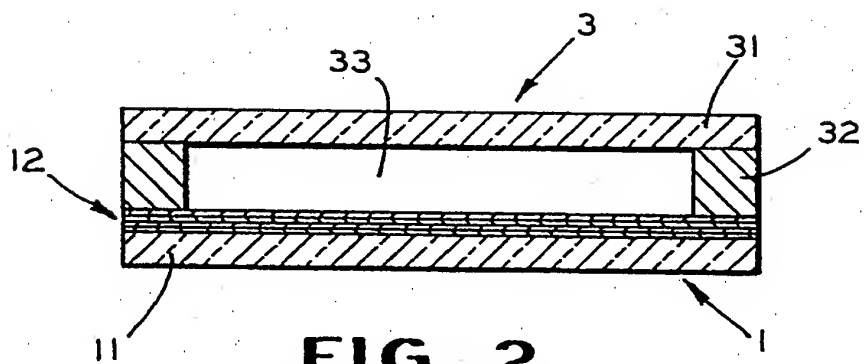
At least one drawing originally filed was informal and the print reproduced here is taken from a later filed formal copy.

GB 2 324 098 A

1/2



**FIG. 1**



**FIG. 2**

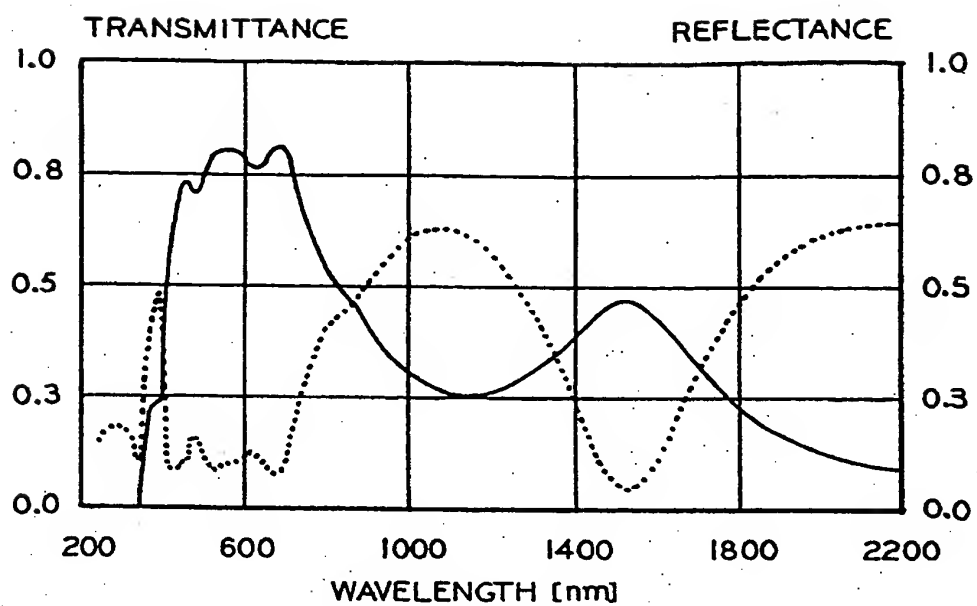


FIG. 3

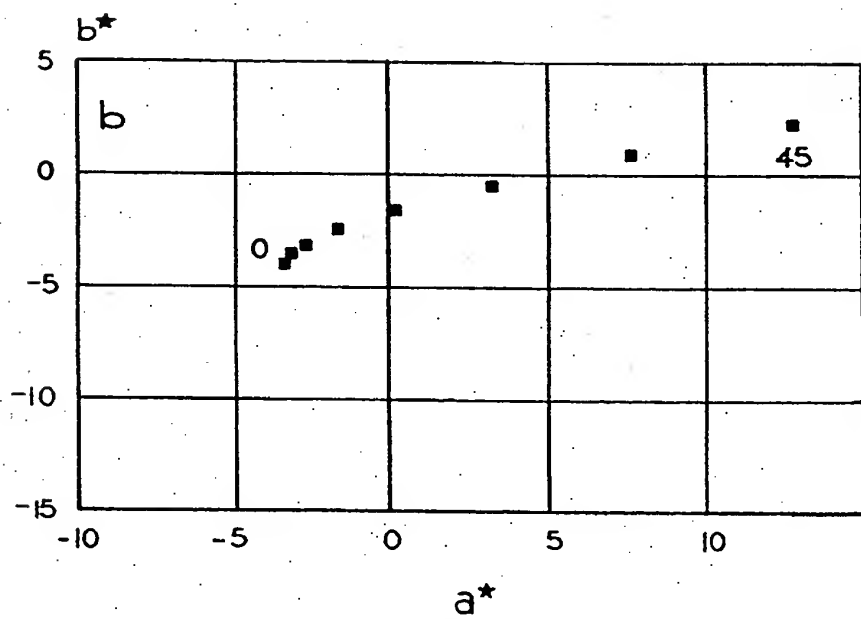


FIG. 4

Improvements in or related to Coated Glass

The invention relates to coated glass, and in particular to high performance solar control coated glass.

There is an increasing demand for solar control glasses, especially high performance solar control glasses that exhibit a neutral colour in both reflection and transmission. By "high performance" solar control glasses we mean glasses which transmit a significantly higher percentage of incident light than of total incident radiation energy (total solar heat). Body tinted glasses containing added iron are capable of providing high solar control performance, but the iron tends to tint the glass green, and a green tint is not always acceptable. Inclusion of further additives, for example, a combination of selenium and a metal oxide such as cobalt oxide, can convert the green tint to a more neutral colour, but at the cost of some loss of performance i.e. with an increase in the proportion of incident heat : incident light transmitted.

Coatings incorporating silver layers in combination with appropriate dielectric layers in multilayer stacks can provide high performance solar control products, close to neutral in both reflection and transmission, but have significant disadvantages. First, suitable silver layers are not susceptible to on-line deposition methods in which the coating is applied to the hot glass ribbon as it is produced i.e. before it is cut and removed from the production line, but are applied by off-line low pressure techniques such as magnetron sputtering. Second, the coatings produced in this way have limited physical durability requiring careful protection and handling during processing, and protection of the coated

glass in the final product, for example, by glazing in a multiple glazing unit with the coating facing the airspace of the unit.

It would be desirable to have a coating which would provide a high performance solar control glazing without the disadvantages of the silver coatings referred to above, and which preferably would have a near neutral colour reflection and transmission, or at least provide an alternative to the green reflection and transmission colours characteristic of the high performance body tinted glasses referred to above.

According to the present invention there is provided a high performance solar control glass comprising a glass substrate carrying a coating comprising a low emissivity layer and, over said low emissivity layer, successive high refractive index, low refractive index and high refractive index layers, each having an optical thickness corresponding to about  $n\lambda/4$  wherein in each case  $n$  is an odd integer and  $\lambda$  is a wavelength in the near infra red region of the spectrum.

The invention is illustrated in (but not intended to be limited by) the accompanying diagrammatic drawings in which:-

Figure 1 shows a section through a coated glass in accordance with one embodiment of the invention.

Figure 2 shows a section through a double glazing unit incorporating a coated glass as illustrated in Figure 1.

Figure 3 is a plot of reflection and transmission against wavelength for a coated glass as shown in Figure 1 (discussed later in the specification with reference to the Example).



Figure 4 is a plot of reflection colour against angle of incidence for a coated glass as shown in Figure 1 (discussed later in the specification with reference to the Example).

Referring to Figure 1, a high performance solar control coated glass 1 comprises a glass substrate 11, preferably of clear float glass, and a coating 12 comprising a low emissivity layer 13, high refractive index layers 14 and 16 and low refractive index layer 15.

Figure 2 illustrates the coated glass pane 1 of Figure 1 assembled in parallel spaced relationship with a second pane of glazing material 31, typically of clear float glass, the panes being spaced apart and sealed together by spacing and sealing system 32, to form double glazing unit 3 having airspace 33. The coating 12 faces the airspace 33 of the unit.

The low emissivity layer may be a layer of a metal compound, normally a metal oxide (as low emissivity metal nitrides and metal silicides tend to have lower light transmissions), which is a transparent semiconductor, for example, a doped indium, tin or zinc oxide. Preferred materials include tin doped indium oxide, fluorine doped tin oxide and zinc oxide doped with aluminium or indium. The low emissivity layer will normally have a thickness in the range 100 nm to 600 nm (as use of a thicker layer is likely to result in an unnecessary reduction in light transmission without sufficient reduction in emissivity to compensate), especially a thickness in the range 200 nm to 500 nm. The low emissivity layer may be such as to provide, in the absence of the overlying layers, an emissivity of less than 0.4 (the numerical values of emissivity referred to in this description and the accompanying claims are values of normal emissivity, measured in

accordance with ISO 10292 : 1994, Annex A), although it is preferred to use a low emissivity layer which, in the absence of overlying layers, would provide an emissivity of 0.2 or less.

Use of thin films, as in the present invention, may result in the appearance of interference colours and iridescence. To avoid or at least alleviate undesirable colour resulting from interference effects, a colour suppressing underlayer (which may itself be a combination of sub-layers) may be applied to the glass prior to deposition of the low emissivity layer. The composition and deposition of such iridescence suppressing underlayers is described in prior published patents including GB 2 031 756B, UK 2 115 315B and EPO 275 662B. Thus, according to a preferred aspect of the invention, an iridescence suppressing layer or layers (not shown in the drawings) is incorporated into the coating under the low emissivity layer.

The stack of successive high refractive index, low refractive index and high refractive index layers provided over the low emissivity layer serves to enhance the reflection of the coating in the near infra red region of the spectrum, each of said layers having an optical thickness corresponding to  $n\lambda/4$  wherein in each case independently  $n$  is an odd integer and  $\lambda$  is a wavelength in the near infra red region of the spectrum.

In order to maximise the light transmission of the coated product,  $n$  is, in each case, preferably 1. To maximise infra red reflection,  $\lambda$  is a wavelength in the near infra red region of the spectrum, usually in the region from 900 nm to 1400 nm, and preferably in the region from 1000 nm to 1250 nm. Moreover, as the skilled man will appreciate, the terms "high refractive index" and "low refractive index", when used in connection with the layers of the infra red reflecting stack, are references to refractive index in the near

infra red region of the spectrum. The skilled man will further appreciate that the layers need not have an optical thickness exactly equal to  $n\lambda/4$  (and the precise thickness of each layer may be tuned, for example, to control the reflection and/or transmission colour of the product). However, the thicknesses will normally be within  $\pm 25\%$  of the  $n\lambda/4$  values and, for optimum results, within  $\pm 10\%$ . Examples of materials with high refractive indices in the near infra red, suitable for use in the practice of the present invention, are materials with a refractive index of over 1.8, preferably over 1.9, at a wavelength of 1100 nm, for example titanium oxide and non-conductive tin oxide and non-conductive indium oxide (the refractive indices of the corresponding conductive metal oxides fall off in the infra red, making them less suitable for use in this application). Examples of materials with a low refractive index in the near infra red, suitable for use in the practice of the invention, are materials with a refractive index of less than 1.7, preferably less than 1.6, at a wavelength of 1100 nm, for example silicon oxides containing a high proportion of oxygen, especially substantially stoichiometric  $\text{SiO}_2$ .

An additional layer may be incorporated over the coating, for example as an anti-reflection layer, but the use of such overlayers tends to lead to a further loss of the low emissivity properties which result from the use of the low emissivity layer i.e. an increase in emissivity, and is thus usually avoided.

The coating layers of the present invention may be deposited by known techniques, for example low pressure techniques such as sputtering, including reactive sputtering, and pyrolytic techniques, including chemical vapour deposition, more suitable for application to a continuous ribbon of hot glass from the glass production process. Indeed, it is an important advantage of the invention that both the above layers are susceptible to

deposition by chemical vapour deposition techniques providing for the possibility of applying the coating to the hot ribbon of glass during the glass production process. Methods of depositing metal oxide on a hot glass ribbon by chemical vapour deposition are described, for example, in GB 2 026 454B and EP 0 365 239B. while methods of depositing silicon oxide on a hot glass ribbon are known from WO 96/11802.

When a semiconductor metal oxide is to be produced, for example a doped tin oxide or indium oxide, an appropriate dopant is included in the source materials and, when a pyrolytic deposition technique is used, a high deposition temperature, for example above 500°C, is normally chosen. When a non-conductive indium or tin oxide is required, the dopant may be omitted and a lower deposition temperature employed.

The invention is illustrated but not limited by the following Examples. In the Examples, as in the remainder of the description and claims, the visible light transmissions (and the colours of transmitted and reflected light) stated are measured using Illuminant C. The total solar heat transmissions stated are the sums of the direct solar heat transmission and the absorbed solar heat which enters the room; the direct solar heat transmission is determined in accordance with ISO 9050 as the integrated total transmittance of radiation of wavelength in the range 350 nm to 2100 nm having a distribution corresponding to the Parry Moon Air Mass 2 distribution. The emissivities are "normal" emissivities determined in accordance with ISO 10292 : 1994 Annex A.

#### EXAMPLE 1

A pane of 3 mm clear float glass, coated with a low emissivity layer of fluorine doped tin oxide about 300 nm thick over a colour suppressing layer of a silicon oxide containing carbon ("silicon oxycarbide", refractive index about 1.7), commercially

available as Pilkington K Glass (trade mark) from Pilkington United Kingdom Ltd, was overcoated on its coated side with successive high refractive index, low refractive index and high refractive index layers. The base coated glass, before overcoating, had an emissivity of about 0.16, and a visible light transmission of 82%.

The additional layers were applied by conventional magnetron sputtering. A first high refractive index layer of  $\text{TiO}_2$  (refractive index in near infra red approx 2.17) was reactively sputtered using a titanium target and an argon/oxygen sputtering gas to a thickness of approximately 112 nm. A low refractive index layer of  $\text{SiO}_2$  (refractive index or near infra red approx 1.45) was sputtered on to the titanium oxide using a silicon target in an oxygen atmosphere as sputtering gas to a thickness of approximately 180 nm, and a second high refractive index layer of titanium oxide (refractive index in the near infra red approx 2.17) was reactively sputtered over the  $\text{SiO}_2$  layer to a thickness of approximately 107 nm using an argon/oxygen sputtering gas atmosphere.

The reflection (dotted line) and transmission (solid line) spectra of the resulting coated product are shown in Figure 3. It will be seen that the high transmission in the visible is accompanied by a broad reflection peak in the near infra red (say from 750 nm to 1400 nm). The optical characteristics of the coated pane, when irradiated from the uncoated side, are:

Visible light transmission	70%
Visible light reflection	14%
Emissivity	0.20
Direct solar heat transmission	56%
Transmission colour ( $a^*, b^*$ )	-1.7, -1.1

Reflection colour ( $a^*, b^*$ )      -2.1, -0.9

Thus providing a high performance product (visible light transmission much greater than direct solar heat transmission) with a high level of light transmission and a substantially neutral colour in both transmission and reflection. Moreover, with its outer coating of titanium oxide, the coated product has a high degree of physical and chemical durability.

The reflection colour stated is, in conventional manner, the reflection colour for an angle of incidence/reflection of  $0^\circ$ . There is an unfortunate tendency, with thin multilayer coatings, for the reflection colour to vary strongly with angle of incidence, and Figure 4 is a plot showing the reflection colours of the present coated product at angles of incidence from  $0^\circ$  to  $45^\circ$ . The squares represent the reflection colours at angles of incidence, varying in increments of  $5^\circ$ , from  $0^\circ$  to  $45^\circ$ , with the first four squares (for angles of incidence of  $0^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $10^\circ$  and  $15^\circ$  respectively) overlapping. Thus, it will be seen that, at low angles of incidence, the reflection colour is virtually independent of angle of incidence. As the angle of incidence increases above  $20^\circ$ , the reflection colour does begin to change more rapidly although with limited change on the b axis.

The coated product described will normally be glazed with the coating inwards, so that the low emissivity property assists the solar control performance by reducing the proportion of heat absorbed by the glazing which is radiated inwardly. When used in a double glazed window, for example in the form of a double glazing unit, the coated pane will normally be used as the outer pane so that the coating is protected within the unit while facing inwards towards the interior of the building.

Table 1 below shows the optical properties (when irradiated from the outside) of double glazing units formed with the coated pane, produced as described above, as the

outer pane with a variety of different inner panes. In each case, the double glazing unit had an air space of 12 mm.

Inner pane	3 mm clear float	2 mm grey tint <sup>1</sup>	2 mm glass with low emissivity coating <sup>2</sup>
Visible light transmission	72%	61%	66%
Visible light reflection	19%	15%	20%
Total solar heat transmission	50%	47%	40%
Transmission colour (a*,b*)	-1.6, -0.9	-3.8, -2.3	-2.1, -2.3
Reflection colour (a*,b*)	-2.3, -0.7	-2.5, -1.0	-2.6, -0.7

<sup>1</sup> 2mm AUTOGREY™ glass available in commerce from Libbey-Owens-Ford Co of Toledo, Ohio, USA.

<sup>2</sup> 2mm ENERGY ADVANTAGE™ glass available in commerce from Libbey-Owens-Ford Co of Toledo, Ohio, USA.

It will be seen that a high performance may be achieved with the total solar heat transmission being, in all three cases, less than 80% of the visible light transmittance, and with a neutral colour in both reflection ( $\sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$  always < 3) and transmission ( $\sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$  always < 5).

Computer simulations confirm that a similar effect, without quite such a good performance but with even more neutral colours, may be achieved using non-conducting tin doped indium oxide, tin oxide or zinc oxide as the high refractive index layer (each of these non-conducting metal oxides having a similar refractive index, lower than the titanium oxide, in the near infra red).

For an optimised structure, comprising successive layers of non-conductive tin oxide (124 nm thick), silica (193 nm thick) and non-conductive tin oxide (118 nm thick) applied over the coated side of 3 mm Pilkington K Glass (as used in the above Example), the computer simulation indicates;

Visible light transmission	76%
Visible light reflection	13%
Emissivity	0.18
Direct solar heat transmission	60%
Transmission colour (a*, b*)	-1.6, -1.0
Reflection colour (a*, b*)	-1.7, -0.8

when the coated pane is irradiated from the uncoated side.

In general, when titanium oxide is used for the high refractive index layers and silica for the low refractive index layer, the titanium oxide layers will preferably each have thicknesses in the range 70 to 140 nm, especially 80 to 120 nm, with thicknesses of about 100 nm being particularly preferred, and the silica layer will preferably have a thickness in the range 120 to 220 nm, especially 130 to 200 nm, with thickness of about 180 nm being particularly preferred. When one of the non-conductive metal oxides discussed above is used for the high refractive index layers and silica for the low refractive index layer, the metal oxide layers will preferably each have thicknesses in the range 80 to 150 nm, especially 90 to 140 nm, with thicknesses of about 120 nm being particularly preferred, and the silica layer will preferably have a thickness in the range 140 to 240 nm, especially 160 to 220 nm, with thicknesses of about 200 nm being particularly preferred.



While, in the Example described above, the product is produced by applying the infra red reflecting stack of high refractive index, low refractive index and high refractive index layers by sputtering, the skilled man will appreciate that the layer materials used are suitable for application to the glass by pyrolytic methods, for example chemical vapour deposition, on-line during the production process, so that all the coatings (and not just the low emissivity layer and any colour suppressing underlayer) may be applied on line. This is an important advantage of the invention.

Further advantages lie in the high performance achievable, with DSHT  $\leq 0.9$  LT, especially  $\leq 0.8$  LT

where DSHT = direct solar heat transmission

and LT = visible light reflection

being readily available, in both monolithic and double glazed applications. The neutral colours, with  $\sqrt{a^2 + b^2} \leq 5$  available in reflection (normal incidence) and transmission, are a further advantage, as is the possibility of achieving reflection colours substantially independent of angle of incidence at low angles of incidence.

Still further improvements in performance may be achieved by combining two coated panes in accordance with the invention in a double glazed window; in this case, the coatings would normally be used on surfaces two and three, i.e. the surfaces turned towards the internal air/gas space of the window, so that the coatings are protected within the window. However, other orientations are possible, so that, for example, the coatings may be present on surfaces two and four, provided the materials selected for the coating on surface four are sufficiently durable to withstand use on an exposed surface.

**Claims**

1. A high performance solar control glass comprising a glass substrate carrying a coating comprising a low emissivity layer and, over said low emissivity layer, successive high refractive index, low refractive index and high refractive index layers, each having an optical thickness corresponding to about  $n\lambda/4$  wherein in each case  $n$  is an odd integer and  $\lambda$  is a wavelength in the near infra red region of the spectrum.
2. A coated glass as claimed in claim 1 wherein the low emissivity layer is a layer of semi-conductor metal oxide.
3. A coated glass as claimed in claim 2 wherein the semi-conductor metal oxide is doped tin oxide.
4. A coated glass as claimed in claim 4 wherein the semi-conductor metal oxide is tin doped indium oxide.
5. A coated glass as claimed in any of the preceding claims including a colour suppression layer or layers between the low emissivity layer and the glass.

6. A coated glass as claimed in claim 5 including, as a colour suppressing layer, a layer having an optical thickness of about  $\lambda/4$  wherein  $\lambda$  is a wavelength of about 500 nm.
7. A coated glass as claimed in claim 5 including, as colour suppressing layers, a first layer, towards the glass, of relatively high refractive index material and a second layer, towards the low emissivity coating, of relatively low refractive index material, the total optical thickness of said two layers being about  $1/6$  of a 500 nm design wavelength.
8. A coated glass as claimed in any of the preceding claims wherein, for each of the high refractive index, low refractive index and high refractive index layers, the value of  $n$  is 1.
9. A coated glass as claimed in any of the preceding claims wherein, for each of the high refractive index, low refractive index and high refractive index layers,  $\lambda$  is a wavelength in the range from 900 nm to 1400 nm.
10. A coated glass as claimed in claim 9 wherein  $\lambda$  is a wavelength in the range from 1000 nm to 1250 nm.
11. A coated glass as claimed in any of the preceding claims wherein at least one of the said high refractive index layers is of titanium oxide.

12. A coated glass as claimed in any of the preceding claims wherein at least one of said high refractive index layers is of non-conductive tin oxide or indium oxide.
13. A coated glass as claimed in any of the preceding claims wherein said one low refractive index layer is of silicon oxide.
14. A high performance double glazing unit comprising an outer pane and an inner pane, at least the outer pane being a pane of high performance solar control glass as claimed in any of the preceding claims.
15. A high performance double glazing unit as claimed in claim 14 wherein the inner pane also carries a low emissivity coating.
16. A high performance double glazing unit wherein each of the inner and outer panes is a pane of high performance glass according to any of claims 1 to 13.



Application No: GB 9707135.1  
Claims searched: 1-16

Examiner: Peter Beddoe  
Date of search: 28 May 1998

**Patents Act 1977**  
**Search Report under Section 17**

**Databases searched:**

UK Patent Office collections, including GB, EP, WO & US patent specifications, in:  
UK CI (Ed.P): C7F (FHB, FHD, FHE, FHX, FPCL, FPCX, FPD, FPD, FPD); G2J JFI  
Int CI (Ed.6): C03C 17/34; C23C 16/40; G02B  
Other: Online: WPI

**Documents considered to be relevant:**

Category	Identity of document and relevant passage		Relevant to claims
X	GB 2279365 A	(GLAVERBEL) see esp claim 1 & exs	1-4, 11, 13 at least
X	US 5508091	(PHOTRAN) see esp col6 line 61 - col7 line 43	1-4, 11, 13 at least
Y	US 5342676	(SAINT-GOBAIN) see esp col3 lines 42-52	1-4, 11, 13 at least
Y	US 5170291	(LEYBOLD) see esp col4 line 65 - col5 line 8	1-4, 11, 13 at least
Y	US 5168003	(FORD) see esp col6 line 29 - col7 line 27	1-4, 11, 13 at least
Y	US 4687687	(GLAVERBEL) see esp ex 1	1-4, 11, 13 at least
X	US 4581280	(NIPPON) see esp claim 1 & col2 lines 10-48 & fig 1	1-4, 11, 13 at least
X	US 4556599	(NIPPON) see esp col2 line 55 - col3 line 41	1-4, 11, 13 at least
X	US 4461532	(NIPPON) see esp Table 1	1-4, 11, 13 at least

X Document indicating lack of novelty or inventive step  
Y Document indicating lack of inventive step if combined with one or more other documents of same category.

& Member of the same patent family

A Document indicating technological background and/or state of the art.  
P Document published on or after the declared priority date but before the filing date of this invention.  
E Patent document published on or after, but with priority date earlier than, the filing date of this application.



The  
Patent  
Office

16.

Application No: GB 9707135.1  
Claims searched: 1-16

Examiner: Peter Beddoe  
Date of search: 28 May 1998

Category	Identity of document and relevant passage	Relevant to claims

X	Document indicating lack of novelty or inventive step	A	Document indicating technological background and/or state of the art.
Y	Document indicating lack of inventive step if combined with one or more other documents of same category.	P	Document published on or after the declared priority date but before the filing date of this invention.
&	Member of the same patent family	E	Patent document published on or after, but with priority date earlier than, the filing date of this application.

An Executive Agency of the Department of Trade and Industry